

III. Ueber Siedepunkts-Regelmäßigkeiten und H. Schröders neueste Siedepunktstheorie; von Hermann Kopp.

§. 1. **E**s existiren, wie jetzt wohl allgemein zugegeben wird, Siedepunkts-Regelmäßigkeiten, in der Art, daß bei chemisch analogen Substanzen sehr häufig derselben Zusammensetzungs-Differenz dieselbe Siedepunkts-Differenz, der n fachen Zusammensetzungs-Differenz die n fache Siedepunkts-Differenz entspricht.

Es giebt Reihen von Substanzen der organischen Chemie, wo die Glieder innerhalb jeder Reihe durch besonders große Analogie in den chemischen Eigenschaften, den Bildungs- und den Zersetzungs-Erscheinungen ausgezeichnet sind. Die Glieder Einer solchen Reihe — homologe Substanzen, wie Gerhardt sie nannte — haben das Charakteristische, daß sie sich in ihrer Zusammensetzung um x C_2H_2 unterscheiden¹⁾. Der bestimmteste Nachweis von Siedepunkts-Regelmäßigkeiten wurde dadurch gegeben, daß für homologe Substanzen eine Proportionalität der Siedepunkts-Differenz und der Zusammensetzungs-Differenz dargelegt wurde.

Substanzen mit Formeln, welche nicht um C_2H_2 oder ein Vielfaches davon differiren, sind unbedingt nicht homolog; Substanzen, deren Formeln sich um C_2H_2 oder $x C_2H_2$ unterscheiden, sind aber nicht unbedingt homolog, weil dieselbe Formel verschiedenen Verbindungen von verschieden chemischem Charakter zukommen kann. Die Zusammensetzung $C_{2n}H_{2n}O_4$ haben die mit der Essigsäure homologen Säuren wie die Aether dieser Säuren; die Formel $C_{2n}H_{2n+2}O_2$ haben die Alkohole wie der Aether (wenn man die Formel des letzteren 4 Volume Dampf ausdrücken läßt); Aldehyd ($C_4H_4O_2$) und Aceton ($C_6H_6O_2$) sind,

1) Die Formeln beziehen sich auf die Äquivalentgewichte $H : C : O = 1 : 6 : 8$.

obwohl um C_2H_2 in der Zusammensetzung differirend, wegen ihres verschiedenen chemischen Charakters doch nicht homolog u. s. f.

§. 2. Das Statthaben der erwähnten Siedepunkts-Regelmäßigkeit innerhalb Einer Reihe homologer Substanzen zeigt an, daß in ihr dem Elementencomplex C_2H_2 ein constanter Einfluß auf den Siedepunkt zukommt (ich lasse hier ganz unerörtert, ob in verschiedenen Reihen homologer Substanzen dieser Einfluß von C_2H_2 gleich groß sey oder nicht), und daß das, was sonst noch in der Verbindung auf den Siedepunkt Einfluß hat, innerhalb Einer Reihe homologer Substanzen einen constanten Einfluß ausübt.

Schröder hat schon früher vorgeschlagen, den Siedepunkt einer Verbindung $C_nH_nO_n$ (wo die Formel so geschrieben ist, daß sie eine Condensation auf 4 Volume im Dampfzustand ausdrückt) als gegeben zu betrachten durch

$$S + ac + bh + co$$

wo S eine Constante, c , h und o den Einfluß Eines Atoms C , H oder O auf den Siedepunkt bedeuten. Eine noch so große Zahl von Gliedern Einer Reihe homologer Verbindungen giebt nicht die Werthe der vier Unbekannten S , c , h und o , sondern immer nur den Einfluß von C_2H_2 , und den Gesamteinfluß von S und den Elementencomplex, welcher von der Formel einer der Verbindungen nach möglichst oft wiederholtem Abzug von C_2H_2 übrig bleibt. Also bei der Benutzung der Glieder Einer Reihe homologer Verbindungen kommt man nicht zu der Bestimmung von S , c , h und o ; man hat in Wahrheit immer nur zwei Bedingungsgleichungen, wenn der Einfluß von C_2H_2 als ein constanter angenommen wird.

§. 3. Versucht man, die vier Unbekannten S , c , h und o in der Art zu bestimmen, daß man die Siedepunkte von Verbindungen aus verschiedenen Reihen homologer Körper vergleicht, so zeigt sich Folgendes: Da dieselbe Formel verschiedenen Verbindungen mit verschiedenem Siede-

punkt angehören kann, $C_4H_4O_4$ z. B. dem Ameisenholz-äther mit etwa 33° und der Essigsäure mit etwa 118° Siedepunkt, so muß man annehmen, von den vier Unbekannten S, c, h, o müsse mindestens Eine in verschiedenen Reihen homologer Verbindungen verschieden seyn können. Welche, ist vollkommen ungewiß, ebenso, ob dies nicht für mehr als Eine der Unbekannten anzunehmen sey. Bei den eben genannten Körpern mit der gemeinschaftlichen Formel $C_4H_4O_4$ kann man z. B. annehmen, der verschiedene Siedepunkt rühre davon her, daß für dieselben S , oder c , oder o , oder beide verschieden seyen, wobei erst noch vorausgesetzt wird, der Einfluß von C_4H_4 sey in beiden Verbindungen derselbe. Das nun sieht man leicht ein: möglichst viele Unbekannte erhält man in der Art, daß man annimmt, in jeder Reihe homologer Verbindungen könne der Werth von c, h oder o verschieden seyn, oder gar, wo mehrere Atome desselben Elements in einer Verbindung sich finden, könne jedes derselben einen besondern und von dem der andern verschiedenen Einfluß auf den Siedepunkt ausüben. Betrachtet man in den verschiedenen Reihen homologer Körper die Constante S als unveränderlich, den Einfluß jedes Elements (c, h oder o) als veränderlich in verschiedenen Reihen, als constant in derselben Reihe, so hat man stets, bei dem Combiniren von Substanzen zur Bestimmung von S und der Einflüsse der Elemente, mehr Unbekannte als Bedingungsgleichungen, und kann die Aufgabe nicht lösen. Selbst dann kann man dies nicht, wenn man nur Einem Element in den verschiedenen Reihen homologer Körper verschiedenen Einfluß auf den Siedepunkt zuschreiben wollte.

§. 4. Möglichst wenig Unbekannte ergeben sich bei der Annahme, der Einfluß von C, H oder O (c, h, o) sey in jeder Verbindung derselbe; das Einzige, was in verschiedenen Reihen homologer Verbindungen verschieden seyn könne, sey der Werth von S , so daß dieser nur für die Glieder Einer Reihe als gleich groß zu setzen wäre. Auch bei dieser Annahme kann man die Werthe von S in den verschiedenen Reihen und die Werthe von c, h ,

und o nicht bestimmen. Wie schon oben (§. 2) bemerkt wurde, ergeben alle in Eine Reihe gehörigen Substanzen nur den Einfluss von C_2H_2 einerseits, und andererseits den Gesamteinfluss von S und den Elementencomplex, welcher nach möglichst oft wiederholter Subtraction von C_2H_2 von der Formel einer der Verbindungen übrig bleibt. So zahlreich auch die Glieder Einer Reihe seyn mögen, geben sie doch immer nur zwei Bedingungs-Gleichungen von der angeführten Bedeutung. Zieht man nun Verbindungen von x verschiedenen Reihen in Betrachtung, so hat man x Unbekannte für die Constanten in diesen verschiedenen Reihen, und als weitere Unbekannte c , h und o , also $x+3$ Unbekannte; man hat $2x$ Bedingungs-Gleichungen, wovon aber x identisch sind, nämlich die den Einfluss von C_2H_2 (also $2c+2h$) gebenden, da ja der Werth von c wie der von h in allen Verbindungen als gleich groß vorausgesetzt wird. Also hat man nur $x+1$ Bedingungs-Gleichungen bei $x+3$ Unbekannten, und die Aufgabe ist unbestimmt, die Ermittlung der Unbekannten unmöglich.

§. 5. Wenn man wüßte, ob in verschiedenen Reihen homologer Verbindungen der Werth der Constante S gleich groß sey, und in welchen, so wäre die Bestimmung der Constante S und des Einflusses von 1 At. C, H oder O auf den Siedepunkt leicht. Aber dieß zu erfahren, haben wir gar keinen sicheren Anhaltspunkt.

Daraus, daß bei Vergleichung von Substanzen aus verschiedenen Reihen sich für dieselbe Zusammensetzungs-Differenz dieselbe Siedepunkts-Differenz ergibt, kann man nicht darauf schließen, in beiden Reihen habe die Constante S denselben Werth. Denn wenn die Formel von homologen Verbindungen Einer Reihe von den Formeln homologer Verbindungen einer anderen Reihe abgezogen werden, so daß sich gleiche Zusammensetzungs-Differenzen ergeben, so müssen diesen (sofern die Einflüsse der Elemente auf den Siedepunkt constant sind) dieselben Siedepunkts-Differenzen entsprechen, obwohl in den verschiedenen Reihen die Constante S verschieden groß anzunehmen ist. So zeigen die Aether $C_{2n}H_{2n}O_4$ verglichen mit

den Säuren $C_{2n}H_{2n}O_4$ für gleiche Zusammensetzungs-Differenz annähernd gleiche Siedepunkts-Differenz, obgleich S in beiden verschieden anzunehmen ist; so die Alkohole $C_{2n}H_{2n+2}O_2$ verglichen mit den Säuren $C_{2n}H_{2n}O_4$. Gleiche Siedepunkts-Differenz bei gleicher Zusammensetzungs-Differenz kann sich aber auch selbst dann zeigen, wenn die verglichenen Substanzen sämtlich verschiedenen Reihen angehören; Alkohol ($C_4H_6O_2$) und Essigsäure ($C_4H_4O_4$), Aether ($C_8H_{10}O_2$) und Essigäther ($C_8H_8O_4$) zeigen bei gleicher Zusammensetzungs-Differenz gleiche Siedepunkts-Differenz, obgleich der chemische Charakter diese vier Körper in vier verschiedene Reihen verweist, in deren jeder die Constante S einen anderen Werth haben kann. Diese Regelmäßigkeit weist in der That nur darauf hin, daß die Differenz der Copstanten S bei Alkohol und Aether eben so groß ist, als die Differenz der Constanten S bei Essigsäure und Essigäther. Daß die Constante S bei dem Alkohol so groß sey als bei der Essigsäure, und bei dem Aether so groß als bei dem Essigäther, geht daraus so wenig hervor als die Gleichheit von A und C und von B und D aus $A - B = C - D$.

§. 6. Man hat indeß mehrfach versucht, doch den Werth von c , h und o , den Einfluß des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs auf den Siedepunkt, zu ermitteln. Diefß geschah, unbewußt oder bewußt, unter der unsichern und gewagten Voraussetzung, daß in den verglichenen Substanzen S gleich groß angenommen werden könne. Das Unsichere und Gewagte in der Annahme zeigt sich sehr klar darin, daß bei Vergleichung verschiedener Verbindungen der Einfluß von C , H oder O sehr verschieden gefunden wird. Die verschiedenen Forscher, welche sich mit der Lösung dieses bis jetzt unlösbaren Problems, der Bestimmung der Unbekannten in einer unbestimmten Aufgabe, beschäftigen, sind auch zu sehr verschiedenen Resultaten gekommen ¹⁾.

1) Die literarischen Nachweise für folgende Zusammenstellung vergl. in L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl., IV., 51 ff.

Die Erhöhung des Siedepunkts, welche durch das Zutreten von 2C hervorgebracht werde, fand z. B. Gerhardt = 35 bis 35°,5; Schröder früher = 31°, jetzt eine noch kleinere Zahl. Löwig nahm gar dafür 76°,8 an.

Die Siedepunktveränderung, welche dem Zutritt von 2O entspreche, fand Schröder früher = + 29°,5, und er nahm an, in einigen Verbindungen möge dieser Einfluss das zwei- oder vierfache seyn. Löwig nahm für diesen Einfluss bald + 56, bald - 16,8 an; L. Gmelin meinte, er sey + 25, oder + 50, oder + 100°.

Die Siedepunktveränderung, welche einem Mehrgehalte an 2H entspreche, fand Schröder früher = - 3°, dann = - 10°, jetzt wieder anders; Gerhardt = - 15°. Löwig nahm dafür - 58°,4 an.

Es ist leicht, zu diesen widersprechenden Resultaten noch einige hinzuzufügen, durch Vergleichung von Substanzen aus verschiedenen Reihen. Die Vergleichung von Aceton und essigsäuren Methyloxyd giebt den Einfluss von $2O = 0$, von Aceton und Metacetonsäure etwa + 83°, von Aldehyd und Essigsäure + 97°. Die Vergleichung von Aceton und Weingeist ergiebt für 2C einen Einfluss von - 22°; die von Aldehyd und Weingeist für 2H einen von + 57°.

Dafs bei Vergleichungen sich für dieselbe Zusammensetzungs-Differenz in zahlreichen Fällen nahe dieselbe Siedepunkts-Differenz ergeben kann, ist nach dem in §. 5 Besprochenen klar; dafs aber aus solchen Uebereinstimmungen für den Einfluss eines Elementes ein einigermaßen sicherer Werth sich *nicht* ableiten läfst, ist eben so gewifs, ungeachtet Schröder 1845 (Diese Ann. LXIV. 387) glaubte, die von ihm damals angenommenen Werthe + 31 für 2C und - 10 für 2H könnten nicht auf $\frac{1}{2}$ Grad fehlerhaft seyn.

§. 7. Schröder hat jetzt (Diese Ann. LXXIX. 34) den Versuch wieder aufgenommen, die unbestimmte Aufgabe zu lösen, den Einfluss des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs auf den Siedepunkt zu ermitteln.

Er glaubt (S. 37), in den verschiedenen Gruppen che-

mischer Verbindungen könne der Einfluss eines und desselben Elements verschieden groß seyn, und er sucht dies namentlich (S. 45) für O_2 als möglich, und (S. 57 ff.) für den Elementencomplex C_2H_2 als gewiss darzuthun. Bei der Aufsuchung der Normalwerthe für die Einflüsse der Elemente wird aber von ihm für sehr verschiedene Reihen chemischer Verbindungen factisch die Voraussetzung gemacht, in ihnen übe dasselbe Element denselben Einfluss aus. Bei dieser Aufsuchung wird auch factisch die Voraussetzung gemacht, die Constante S sey in sehr verschiedenen Verbindungsreihen gleich groß, obgleich später dieselbe, selbst für sehr ähnliche Verbindungsreihen (die Aethyl- und Methylätherarten von der Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$ z. B.; S. 72), ungleich angenommen wird. Es ist dies hervorzuheben, weil sich nicht wohl einsehen lässt, wie unter als unrichtig betrachteten Voraussetzungen doch brauchbare Resultate erhalten werden können. Das gilt nicht nur für diesen Fall, sondern für die neuen Resultate Schröder's gilt in der Regel, dass sie wunderbar gefunden sind, nämlich unter Voraussetzungen, die Schröder selbst, in derselben Arbeit, als wesentlich unrichtig betrachtet, und deren Unrichtigkeit er mit derselben Energie zu beweisen sucht, wie die Richtigkeit der mit ihrer Hülfe gefundenen Resultate. Schröder scheint nämlich jetzt fast der Ansicht zu seyn, unrichtige Voraussetzungen, wenn nur in gehörig großer Auswahl aber sonst ohne compensirende Auswahl begangen, heben sich unter einander auf. Er spricht dies allerdings nicht geradezu aus, allein dass das Princip seiner Rechnungen kein anderes ist, wird sich aus dem Folgenden klar ergeben.

§. 8. Ein anderes Princip ist hingegen vollkommen anzuerkennen; nämlich dass in einem solchen Fall wie der vorliegende diejenige Auflösung der unbestimmten Aufgabe die meiste Wahrscheinlichkeit für sich habe, welche mit den wenigsten Annahmen die Siedepunkte der meisten Reihen von Verbindungen erklärt. Schröder betrachtet in seinen meisten Rechnungen und in den als Endresultaten

gegebenen Formeln den Einfluss der Elemente (c , h und o) als unveränderlich, und er spricht (S. 64) aus, der Werth der Constanten S sey so anzunehmen, dass er für die meisten Verbindungsreihen derselbe sey. Allein er hat nicht nachgewiesen, dass seine Annahmen für c , h , o und S dieß wirklich thun. Aus §. 4 ergibt sich leicht, dass in mindestens drei Reihen homologer Substanzen S gleich groß gesetzt werden muss, um die Aufgabe zu einer bestimmten zu machen, und bei einer in der oben von uns angedeuteten Weise ausgeführten Rechnung müsste S also für drei Reihen denselben Werth erhalten, und dann würde die Wahrscheinlichkeit einer brauchbaren Lösung sich ergeben durch die Zahl von weiteren Reihen homologer Verbindungen, deren Siedepunkte unter Annahme dieses Werthes von S und der für c , h und o gefundenen sich mit den Beobachtungen genügend übereinstimmend berechnen. Unter den von Schröder für die Siedepunkte verschiedener Gruppen von Verbindungen als Endresultate gegebenen Formeln sind nur zwei, in welchen der von ihm für die Constante S angenommene Normalwerth sich findet, und dieselbe Constante findet man überhaupt höchstens in den Formeln für zwei Gruppen von Körpern angewandt. Schröder stellt allerdings in eine solche Gruppe häufig verschiedene Reihen homologer Verbindungen zusammen (vergl. §. 10), aber die Siedepunkte von diesen werden keineswegs durch die für die Gruppe aufgestellte Formel erklärt, da man das nicht eine Erklärung nennen kann, wenn die Theorie erlaubt, dass die Beobachtungen von den Berechnungen abweichen um

„ $\pm 7^{\circ},2$; $\pm 14^{\circ},4$; $\pm 21^{\circ},6$; $\pm 28^{\circ},8$ u. s. w.“

Ausdrücklich muss indess hier noch auf Folgendes aufmerksam gemacht werden. Das Princip, diejenigen Annahmen für S , c , h und o seyen die wahrscheinlichsten, mit welchen die Siedepunkte der meisten Verbindungsreihen sich erklären lassen, darf nicht so aufgefasst werden, dass diejenigen Annahmen am wahrscheinlichsten seyen, mit welchen sich die Siedepunkte der meisten Verbindungen erklären lassen.

Wie viele Glieder von bekanntem Siedepunkt eine Reihe zählt, ist für diese Betrachtung vollkommen gleichgültig, da eine Annahme — sie sey mehr oder minder wahrscheinlich — sobald sie den Siedepunkt zweier Glieder einer solchen Reihe erklärt, die der andern, viel oder wenig, nothwendig auch erklären muß.

§. 9. Schröder benutzt zur Ermittlung der Normal-einflüsse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Kohlenwasserstoffe und Aetherarten, Säuren und Alkohole, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Er benutzt von den Kohlenwasserstoffen und Aetherarten nicht alle bekannten Verbindungen dieser Art, sondern nur solche, deren Siedepunkte bis auf einen gewissen Grad mit seinen früheren Ansichten über die Siedepunktsabhängigkeiten ein Einklang stehen, wonach der Einfluß von $2C = +31^\circ$, von $2H = -10^\circ$, von $2O = 29^\circ,5$ seyn sollte, und von der Summe der Einflüsse dieser Elemente, so viel von ihnen in einer Verbindung enthalten ist, 69 abzuziehen wäre, um den Siedepunkt zu erhalten. „Um die Extreme principiell auszuschließen“ werden diejenigen Verbindungen nicht berücksichtigt, deren beobachtete Siedepunkte um mehr als 30° von den so berechneten abweichen. Das Resultat dieser Willkür kann nur seyn, daß für den Einfluß von $2C$, $2H$, $2O$ Werthe gefunden werden, welche von den obigen nicht sehr viel verschieden sind, denn das, was größere Verschiedenheiten hervorbringen könnte, ist principiell ausgeschlossen. Würde die, von Schröder ganz willkürlich angenommene, Gränze des principiell Auszuschließenden zu weniger als 30° festgesetzt, so würden die zu findenden Werthe von den obigen weniger abweichen; im Gegentheil mehr. Offenbar sind die mittelst eines solchen Verfahrens sich ergebenden Werthe ebenso willkürlich berechnete, als die Gränze für die principielle Ausschließung der Extreme willkürlich angenommen ist.

Unter den Säuren sind in entsprechender Weise diejenigen ausgeschlossen, welche eine größere Störung in die zu erzielenden Resultate bringen könnten.

§. 10. Die Koblenwasserstoffe, welche Schröder benutzt, sind der verschiedensten Art. Es sind mehrere darunter, die mit Bestimmtheit verschiedenen Reihen homologer Substanzen angehören; es sind viele darunter, über deren Stellung zu einer bestimmten Reihe Nichts bekannt ist. Es wird hierauf keine Rücksicht genommen.

Als in Eine Gruppe, Aetherarten, gehörig betrachtet Schröder gleichfalls verschiedenartige Substanzen, wie denn z. B. der Schwefeläther mit den Aetherarten organischer Säuren keinerlei Analogie hat. Die Gruppe umfasst Aether von Säuren verschiedener Reihen; Aether, deren Formeln 4, 6 oder 8 At. Sauerstoff enthalten; Aether, wo bei der Bildung von 1 Aequ. (4 Vol. Dampf) des einen 1 Aequ. Alkohol, bei der Bildung von 1 Aequ. des anderen 2 Aequ. Alkohol mitwirken. Diese verschiedenen Arten von Aether werden für vergleichbar gehalten, behufs der Aufsuchung von Mittelwerthen für die normalen Einflüsse der Elemente. Nach der Aufsuchung derselben kommt Schröder zu dem Schluss, die Aetherarten sondern sich auch nach den Siedepunkts-Regelmäßigkeiten in Gruppen. Aber diese Gruppen theilen sich darnach, ob die Aether Methyl-, Aethyl- oder Amyläther sind; zwischen *diesen* drei Klassen sey zu unterscheiden, in sofern für sie die Constante *S* verschieden groß anzunehmen sey.

Die von ihm benutzten Säuren gehören gleichfalls verschiedenen Reihen an.

§. 11. Es erscheint, und namentlich nach dem von Schröder selbst in dieser Beziehung Gezeigten, nicht zulässig, alle Glieder dieser Verbindungsgruppen, wie sie Schröder zusammengestellt hat, für vergleichbar zu halten. Es ergeben sich bei der Vergleichung derselben für dieselbe Zusammensetzungs-Differenz allzu auffallend ungleiche Siedepunkts-Differenzen. Derselbe Erfolg tritt auch theilweise dadurch ein, daß Schröder irrige und widersprechende Beobachtungen benutzt, nämlich alle ihm bekannte, welche von dem Rechnungsergebnis seiner frühern Formel nicht um mehr als 30° abweichen (vergl. §. 9).

Aus diesen ungleichen Siedepunkts-Differenzen glaubt Schröder durch Aufsuchen des arithmetischen Mittels gültige Werthe erhalten zu können. Er spricht es geradezu aus (S. 40), das von dem gesunden Menschen-Verstand an die Hand gegebene Princip — aus wenigen sehr gut übereinstimmenden Beobachtungen ergebe sich ein sichrerer Mittelwerth, als aus vielen weniger gut übereinstimmenden — bewähre sich bei der Eigenthümlichkeit der hier vorliegenden Untersuchung nicht. Die Principien des gesunden Menschen-Verstandes brauchen sich indess eigentlich nicht an bestimmten Untersuchungen zu bewähren, sondern die letztern sollten den erstern nicht widersprechen.

§. 12. Der Widerspruch beruht hier auf einem Mißbrauch mit Mittelzahlen. So gewiß es ist, daß aus *zufällig* verschieden gefundenen, gleiches Vertrauen verdienenden, Werthen, für *dieselbe* Gröfse der wahrscheinlichste Werth durch das arithmetische Mittel gegeben ist, so gewiß ist auch, daß man für die Bestimmung einer Gröfse höchstwahrscheinlich zu einem ganz unrichtigen Resultat kommt, wenn man die gefundenen Werthe für diese Gröfse mit denen für andere *wesentlich verschiedene* Gröfsen zusammenstellt und daraus das Mittel nimmt. Mit höchster Wahrscheinlichkeit wird man auf letztere Art einen Mittelwerth erhalten, welcher keiner der zusammengestellten, wesentlich verschiedenen Gröfsen zukommt.

Schröder, welcher selbst in so analogen Verbindungen, wie die entsprechenden Methyl-, Aethyl- und Amyl-ätherarten, die Constante S als verschieden groß betrachtet (S. 72 f.), welcher die Einflüsse der Elemente selbst für veränderlich hält (vergl. §. 7), glaubt brauchbare mittlere Werthe für diese Einflüsse finden zu können, indem er die von ihm theilweise ausdrücklich als wesentlich anerkannte Veränderlichkeit derselben vernachlässigt; er erwartet (S. 40), daß durch den ausschließlichen Vergleich der Kohlenwasserstoffe und Aetherarten unter einander, so oft nur eine hinreichende Anzahl (wie groß ist diese?) von Relationen sich ergebe, ein durchschnittlicher oder mittlerer Einfluß
der

der Elemente gefunden werden könne, indem sich die Schwankungen auf und ab in allen möglichen Combinationen mehr oder weniger compensiren werden. Es ist aber das letztere in keiner Weise zu erwarten. Es ist zufällig wie viele Verbindungen Einer Art (z. B. für welche S gleich groß angenommen werden könnte) Siedepunkts-Angaben vorliegen. Wo es hiernach auch rein zufällig ist, wie viel Verbindungen von Einer Art zu Vergleichen benutzt werden, ist eine solche Compensation unendlich unwahrscheinlich. Eine einzige neu hinzukommende Beobachtung, welche Schröder selbst als zur Benutzung tauchlich erkennen müßte, kann das Endresultat einer seiner Rechnungen sammt den Folgerungen stürzen. Das ergibt sich daraus, daß das Berücksichtigen oder Nichtberücksichtigen Einer (von Schröder selbst als zur Vergleichung zulässig betrachteten) Verbindung einen in der Erwartung von mehr oder weniger Compensation gesuchten Mittelwerth so verschieden ausfallen läßt, daß alle Deduction von vermeintlichen Regelmäßigkeiten aus denselben unmöglich wird (Vergl. §. 17 und 18).

Aus Schröder's Untersuchung geht nicht mit Bestimmtheit hervor, ob er unter dem „mittleren Einfluß“ des Kohlenstoffs z. B. eine Größe verstehe, welche den Einfluß des Kohlenstoffs in einzelnen Verbindungen wirklich ausdrückt, oder eine mittlere Zahl zwischen mehreren solchen Größen für verschiedene Verbindungsgruppen. Es läßt sich indess wohl nur das erstere annehmen. Schröder will nämlich beweisen, die Siedepunkts-Einflüsse der Elemente (eines Doppelatoms derselben) seyen stets Multipla von $7^{\circ},2$. Es müßten also auch $2C$ in verschiedenen Verbindungsgruppen Einflüsse ausüben, ausgedrückt durch Zahlen, welche Multipla von $7,2$ wären. Wenn aber für das Mittel aus solchen Zahlen (oder überhaupt eine zwischen ihnen liegende Zahl) gezeigt würde, daß es ein Multiplum von $7,2$ ist, so wäre es natürlich sehr unwahrscheinlich, daß jene Zahlen selbst Multipla von $7,2$ sind, da Schröder doch zu glauben scheint, die Einflüsse des Kohlenstoffs in

verschiedenen Verbindungen differiren nicht viel von einander (diese Ann. LXVII., 47 sagt er: dieser Einfluß sey ein nahe constanter; diese Ann. LXXIX., 39: dieser Einfluß sey in den Aetherarten und Kohlenwasserstoffen durchschnittlich nahe als gleich anzunehmen). Ferner wäre selbst mit dem Nachweis der vermeintlichen Gesetzmäßigkeit für solche Mittelzahlen noch kein Beweis gegeben für die Zahlen, welche die Einflüsse der Elemente in einzelnen Verbindungen ausdrücken, und letztere Einflüsse sind doch nur das wirklich Existirende. Man mag übrigens Schröder's Mittelzahlen auffassen wie man will, so sind sie aus den eben angegebenen Gründen unzuverlässige, zufällige Zahlen.

§. 13. Zu der irrigen Grundlage der neuen Untersuchungen Schröder's gesellt sich ein Irrthum in der Ausführung der Berechnungen.

Schröder stellt die Substanzen, welche von ihm als zur Vergleichung brauchbar befunden wurden (§. 9), paarweise zusammen, so daß sich gleiche Zusammensetzungs-Differenzen D oder Multipla $x D$ ergeben. Er sucht sodann die dieser Zusammensetzungs-Differenz D zugehörige mittlere Siedepunkts-Differenz, indem er mit der Summe aller D und $x D$ in die Summe aller zugehörigen Siedepunkts-Differenzen dividirt. Bei diesem Verfahren wird also jeder Combination, die aus zwei um D oder $x D$ in der Zusammensetzung differirenden Verbindungen gebildet ist, ein Einfluß auf das zu suchende arithmetische Mittel beigelegt, welcher der Größe der Zusammensetzungs-Differenz, also x , proportional ist. Dieses Verfahren wäre ganz statthaft zur Beseitigung der zufälligen Fehler in den Siedepunkts-Beobachtungen, wenn man nur diese möglichst eliminiren wollte; also z. B. bei der Berechnung von Siedepunkts-Differenzen in einer Reihe, für deren Glieder unzweifelhaft die Einflüsse der Elemente und die Constante S unveränderlich angenommen werden können, und wo die Beobachtungen selbst alle gleich sicher sind. Es ist aber unstatthaft, wenn man den mittleren Einfluß eines Elements in der

Art bestimmen will, daß man durch eine große Zahl von Combinationen die Schwankungen auf und ab, welche nach Schröder in dem Einfluß eines Elements wirklich sollen statthaben können, sich möglichst compensiren lassen will. Hier müßte man den Resultaten aller Combinationen gleichen Einfluß auf die Berechnung des Mittelwerths zugestehen, aus jeder Combination die der Zusammensetzungs-Differenz D zugehörigen Siedepunkts-Differenz ableiten, und aus diesen Resultaten das Mittel nehmen. Schröder meint zwar (S. 53 f.), daß aus Combinationen, welche eine größere Zusammensetzungs-Differenz $x D$ ergeben, sich auch eine in demselben Verhältniß sicherere Siedepunkts-Differenz ableite, weil die Schwankung in dem Einfluß der Zusammensetzungs-Differenz sich in demselben Verhältniß mehr vertheile, durch eine größere Zahl x dividirt werde. Das wäre der Fall, wenn der Einfluß eines Elements auf den Siedepunkt einer Verbindung unabhängig wäre von der Anzahl Atome des Elements, welche in 1 Atom der Verbindung enthalten sind. Wie zwei Substanzen A und B den Kohlenstoff mit einem verschiedenen Einfluß auf den Siedepunkt enthalten, so wird die Verschiedenheit dieses Einflusses sich um so deutlicher äußern, je mehr Kohlenstoffatome in der Zusammensetzungs-Differenz beider Substanzen enthalten sind. Nach Schröder's Ansicht müßten übrigens offenbar bei seinen Rechnungen die Siedepunkts-Differenzen, welche derselben Zusammensetzungs-Differenz D entsprechen, sich um so übereinstimmender ergeben, je größere Differenzen $x D$ zu ihrer Herleitung dienten; was die Erfahrung auch gar nicht bestätigt.

Schröder ist der Ansicht (S. 54), wenn man aus allen Combinationen, welche die Zusammensetzungs-Differenz $x D$ ergeben, die Siedepunkts-Differenz für die einfache Zusammensetzungs-Differenz D ableite und dann aus diesen Resultaten das Mittel nehme, so erhalte man nicht *wesentlich* abweichende Resultate. Es scheint jedoch, daß die Verschiedenheit der auf beiderlei Wegen erhaltenen

Resultate, die z. B. §. 21 hervorgehoben ist, eine sehr wesentliche genannt werden muß.

§. 14. Den Einfluß des Sauerstoffs auf den Siedepunkt sucht Schröder zuerst durch Vergleichung der Aetherarten und der Kohlenwasserstoffe, welche sich in ihrer Zusammensetzung um O^2 oder xO^2 unterscheiden. Der Raumersparniß wegen theilt er nie die einzelnen Resultate solcher Vergleichungen mit, sondern nur den Mittelwerth, wie er ihn nach der in §. 13 besprochenen irrigen Methode berechnet; die einzelnen Resultate seyen ohne Interesse, nur die Mittelwerthe haben Bedeutung. Offenbar hängt jedoch hier die Bedeutung des Mittelwerths von der größeren oder geringeren Uebereinstimmung der Zahlen, die ihn ergeben, sehr wesentlich ab, und ich will die letztern zur Prüfung der Mittelwerthe und der Schröder'schen Methode vorlegen. Aus den 21 Combinationen, welche Schröder in diesen Ann. LXXIX., 43 aufzählt, ergibt sich die Siedepunkts-Erhöhung, welche bei Vergleichung von Aetherarten und Kohlenwasserstoffen einem Mehrgehalt an O_2 entspricht, zu:

- | | | | | | | |
|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 1) 38 | 4) 30 | 7) 28 | 10) 31 | 13) 29 | 16) 27 | 19) 34 |
| 2) 30 | 5) 29 | 8) 29 | 11) 34 | 14) 27 | 17) 18 | 20) 16 |
| 3) 23 | 6) 25 | 9) 30 | 12) 36 | 15) 25 | 18) 25 | 21) 25. |

Diese Zahlen sind so differirend, daß ein Mittelwerth aus ihnen wenig Anspruch darauf machen kann, ein Naturgesetz zu begründen. Der Mittelwerth ergibt sich aus dem Vorstehenden zu 28,0; Schröder berechnet ihn nach seiner irrigen Methode (§. 13) zu 28,3.

§. 15. Die sieben Combinationen Schröders (S. 44), welche sich aus Säuren, die 4 O enthalten, und Kohlenwasserstoffen bilden lassen, ergeben für einen Mehrgehalt an O_4 eine Siedepunkts-Erhöhung um

1) 164; 2) 148; 3) 134; 4) 136; 5) 140; 6) 151; 7) 126; im Mittel 142,7; Schröder bestimmt es irrthümlich zu 144,2. Er hebt hervor, daß dieser Einfluß von O_4 in den Säuren zu dem Einfluß von O_2 in den Aetherarten in dem Verhältniß 5 : 1 stehe.

§. 16. Wenn nach dem Vorstehenden durch Vergleichung von Aetherarten mit Kohlenstoffen für O_2 der Einfluß 28,3, also für O_4 der Einfluß $2 \times 28,3$ gefunden wurde, durch Vergleichung von Säuren mit Kohlenwasserstoffen aber für O_4 nahezu der Einfluß $5 \times 28,3$, so muß, wenn man die Aetherarten und Säuren von gleicher Zusammensetzung mit einander vergleicht, zwischen ihnen eine Siedepunkts-Differenz von $3 \times 28,3$ statthaben. Da bei diesen Vergleichen der Mehrzahl nach dieselben Säuren, dieselben Aetherarten und dieselben Kohlenwasserstoffe benutzt wurden, so muß dieses so gewiß der Fall seyn, als aus $A = D + x$ und $B = D + y$ sich $B - A = y - x$ ergibt. Schröder sieht hingegen darin einen Beweis, daß die in §. 15 angeführte Relation wesentlich und nicht bloß zufällig sey. Die Siedepunkts-Differenzen in den von ihm zusammengestellten neun Paaren von Säuren und damit metameren Aethern (S. 45) sind:

1) 84; 2) 84; 3) 82; 4) 88; 5) 75; 6) 93; 7) 91; 8) 90; 9) 76.

Es sind hier stets Glieder Einer Reihe homologer Substanzen (Säuren $C_{2n}H_{2n}O_4$) mit Gliedern Einer anderen Reihe homologer Substanzen (Aether $C_{2n}H_{2n}O_4$) verglichen. Deshalb die größere Uebereinstimmung in vielen dieser Zahlen, die sich am deutlichsten ausspricht, wo Substanzen verglichen sind, deren Siedepunkte wiederholte Beobachtungen mit größerer Sicherheit festgestellt haben. (Die drei Differenzen 6), 7) und 8) sind durch Combination dreier metameren Aether $C_{12}H_{22}O_4$ von wesentlich demselben Siedepunkt mit einer und derselben Säure, Capronsäure, erhalten, so daß eine Ungenauigkeit in der Bestimmung des Siedepunkts der letzteren drei unter sich nahe übereinstimmende, aber von den andern Zahlen abweichende Differenzen hervorbringen muß.

§. 17. Um den Einfluß des Kohlenstoffs zu finden, sucht Schröder auf, welche Siedepunkts-Differenz der Zusammensetzungs-Differenz C_2O_2 entspreche, und vergleicht zu dem Ende (S. 47) die Aetherarten unter sich

und mit den Kohlenwasserstoffen in 19 Combinationen. Aus diesen ergibt sich die gesuchte Siedepunkts-Differenz:

1) 70	4) 58	7) 47	10) 55	13) 36	16) 73	18) 61
2) 65	5) 70	8) 57	11) 48	14) 65	17) 61	19) 60
3) 60	6) 58	9) 59	12) 42	15) 60		

Schröder nimmt keinen Anstand, trotz der Verschiedenheit dieser Zahlen ¹⁾ doch aus diesen Combinationen nach seiner irrigen Methode (§. 13) einen Mittelwerth zu suchen; er findet $57,9 = 2.28,9$, nahe gleich dem doppelten Einfluß, welchen er für O_2 in den Aetherarten annimmt (§. 14). Er schließt, es müsse der Einfluß von C_2 dem von O_2 gleich seyn.

So plausibel dies aussieht, hat es doch gar keine Bedeutung, trotz der 19 Combinationen, aus welchen der mittlere Einfluß von C_2O_2 abgeleitet wurde. Und deshalb nicht, weil dieser „mittlere Einfluß“ von C_2O_2 so unsicher ist, daß das Beachten oder Vernachlässigen Einer Siedepunkts-Angabe ihn erheblich genug ändert, um die ganze von Schröder vermeintlich gefundene Regelmäßigkeit umzustossen. Schröder hat durch irgend ein Versehen den Oxalholzäther nicht zu Vergleichen benutzt, wo es belehrend gewesen wäre es zu thun (vergl. §. 18); hätte im vorliegenden Falle das Versehen den Brenzschleimäther getroffen, und wäre nur diese Eine Substanz zur Bildung von Combinationen nicht benutzt worden, so hätte Schröder für den „mittleren Einfluß“ von C_2O_2 die von 57,9 sehr verschiedene Zahl 55,7 gefunden; hätte das Versehen hingegen den Benzoëamyläther getroffen, so hätte er für denselben „mittleren Einfluß“ von C_2O_2 61,0 gefunden. In einem solchen Fall, der natürlich auch durch das Hinzukommen einer neuen Siedepunkt-Angabe veranlaßt werden kann, bleibt die Erkenntniß, daß C_2 den-

1) Die auffallende Uebereinstimmung der Zahlen in 17), 18) und 19) hat darin ihren Grund, daß hier eine und dieselbe Substanz (Aconit-äther) mit drei metameren Aetherarten $C_{12}H_{12}O_4$ von wesentlich demselben Siedepunkt verglichen worden ist.

selben Einfluss ausübt, wie O_2 , „verschleiert“. Offenbar hängt das Princip der Schröder'schen Untersuchung, des „mehr oder weniger Compensiren“, an sehr schwachen Fäden, und die Zahl 57,9, aus welcher die erwähnte Erkenntniss hervorging, kann nur als eine äusserst zufällige betrachtet werden.

§. 18. Schröder sucht indess diese Erkenntniss weiter zu bestätigen durch die Aufsuchung des Einflusses von C_2O_4 ; er leitet diesen ab (S. 48) aus zehn Combinationen von Aetherarten unter einander und mit Kohlenwasserstoffen. Diese Combinationen ergeben für diesen Einfluss:

1) 90	3) 99	5) 90	7) 98	9) 85
2) 91	4) 81	6) 85	8) 81	10) 64.

Aus diesen Combinationen leitet Schröder den Mittelwerth 86,82 ab, welcher $= 3 \times 28,94$ ist, woran sich die erwähnte Regelmässigkeit beståtigt. Aber der Werth 86,82 ist wiederum ein vollkommen unzuverlässiger. S. 72 bemerkt Schröder, durch ein unbekanntes Versehen sey der Oxalholzäther bei der Bildung von Combinationen nicht mit berücksichtigt worden; hätte dieses Versehen nicht den Oxalholzäther, sondern an seiner Stelle den Capronholzäther betroffen, so hätte Schröder den mittleren Einfluss von C_2O_4 zu 91,8 statt zu 86,8 gefunden, was doch eine sehr verschiedene Zahl ist. Das vollkommen Zufällige der Zahlen, mit welchen in Schröder's Untersuchungen Naturgesetze vorgestellt werden, zeigt sich auch hier deutlich.

§. 19. Schröder sucht weiter aus 17 Combinationen von Säuren unter einander und Aetherarten unter einander (S. 49) den Einfluss des Kohlenstoffs direct; diese Combinationen ergeben für C_2

1) 28	4) 26	7) 28	10) 30	13) 29	16) 32
2) 25	5) 31	8) 25	11) 28	14) 29	17) 33
3) 25	6) 27	9) 29	12) 28	15) 23	

während 56 Combinationen von Kohlenwasserstoffen für C_2 ergeben:

1) 52 8) 34 15) 24 22) 8 29) 26 36) 23 43) 37 50) 27
 2) 46 9) 27 16) 36 23) 32 30) 42 37) 31 44) 23 51) 29
 3) 22 10) 37 17) 32 24) 29 31) 18 38) 30 45) 11 52) 0
 4) 30 11) 31 18) 28 25) 25 32) 41 39) 33 46) 15 53) 8
 5) 22 12) 27 19) 36 26) 30 33) 29 40) 41 47) 22 54) 22
 6) 15 13) 34 20) 34 27) 33 34) 39 41) 36 48) 28 55) 34
 7) 42 14) 29 21) 31 28) 50 35) 33 42) 38 49) 34 56) 45.

Die letztern Zahlen sind unter sich so abweichend, daß sich auf das klarste herausstellt, durch diese Art von Vergleichen könne man zur Erkenntniß von Gesetzmäßigkeiten nicht gelangen. Schröder nimmt jedoch keinen Anstand, auch diese Zahlen zur Aufsuchung von Mittelwerthen zu benutzen. Die 17 Combinationen von Säuren und Aetherarten geben ihm für den Einfluß von C_2 den Mittelwerth 27,6, die 56 Combinationen von Kohlenwasserstoffen für denselben Einfluß die sehr differirende Zahl 30,8. Beide Zahlen stimmen unter einander nicht, auch nicht mit der vermeintlichen Gesetzmäßigkeit, der Einfluß von C_2 sey gleich dem von O_2 , 28 bis 29°. Es wird deshalb aus allen Combinationen ein gemeinschaftlicher Mittelwerth genommen, und so 29,8 erzielt, was auch nicht gut paßt. Daß für diese Zahl später, wo gezeigt werden soll, zu wie übereinstimmenden Werthen für O_2 oder C_2 man auf ganz verschiedene Weise komme, und daß der wahrscheinlichste Werth dafür 28,8 sey, die sehr gut passende 28,8 steht, ist ein Druckfehler.

§. 20. Aus dem Vorhergehenden dürfte sich, im Anschluß an das §. 12 über die von Schröder befolgte Methode Bemerkte, Folgendes mit Gewißheit herausstellen.

Die Mittelwerthe, auf welche Schröder die vermeintliche Entdeckung eines gleichen Einflusses von Sauerstoff und Kohlenstoff auf den Siedepunkt stützt, sind so zufällige Zahlen, daß aus ihnen gar Nichts hinsichtlich einer Gesetzmäßigkeit geschlossen werden kann (vergl. §§. 17 und 18).

Die Verschiedenheit der Zahlen, welche den Einfluß desselben Elements oder desselben Atomcomplexes darstellen sollen, rührt vorzugsweise davon her, daß nicht ver-

gleichbare Verbindungen mit einander verglichen worden sind.

Dafs diese Zahlen nicht noch stärker unter einander differiren, und dafs die Mittelwerthe für C_2 und O_2 sich um etwa 29° herumbewegen, hat darin seinen Grund, weil nur solche Substanzen berücksichtigt sind, deren beobachteter Siedepunkt um weniger als 30° von dem Resultat einer vorläufig angenommenen Formel abweicht, in welcher letzterer 31 für C_2 und 29 für O_2 angenommen war (§. 9), also weil diejenigen Substanzen von vornherein ausgeschlossen sind, welche gröfsere Differenzen ergeben hätten.

Dafs sich oft sehr annähernd gleiche Differenzen ergeben, beruht manchmal darauf, dafs wirklich vergleichbare Substanzen verglichen wurden (z. B. §. 16). Häufig wird diefs auch dadurch hervorgebracht, dafs mit einer und derselben Substanz verschiedene andere isomere von wesentlich demselben Siedepunkt zu verschiedenen Combinationen vereinigt wurden, wo natürlich sich nahezu gleiche Siedepunkts-Differenzen ergeben. Manchmal wirkt auch wohl die von Schröder früher (diese Ann. LXIV., 390) eingesehene Ursache, dafs bei dem Vergleichen auf das Gerathewohl hin sich Uebereinstimmungen in den Siedepunkts-Differenzen ergeben können, weil die Beobachtungen nicht genau sind.

Schröder glaubt den gemeinsamen Werth für C_2 und O_2 auf sehr verschiedene Weise und aus sehr verschiedenen Combinationen nahe übereinstimmend gefunden zu haben; diefs hat in eigenthümlichen Ansichten der Art, wie §. 16 hervorgehoben wurde, seinen Grund. Wo der Einflufs eines Elements auf wesentlich verschiedene Art zweimal bestimmt wurde, ergaben sich für ihn sehr abweichende Werthe (vergl. §. 19).

§. 21. Es gilt — zur Darlegung, dafs die Einflüsse der Elemente in einfachen Verhältnissen zu einander stehen — diefs auch für den Wasserstoff darzuthun, für welchen Schröder den Einflufs von H_2 zuerst zu — 3, dann zu — 10 bestimmt hatte; es gilt, dafür eine Zahl zu finden,

die zu dem angenommenen Fundamentalwerth für O_2 und C_2 , 28,8, in einem einfachen Verhältniß stehe. Schröder glaubt jetzt (S. 56) den Einfluß des Wasserstoffs am sichersten auf indirectem Wege zu finden; er sucht die Siedepunkts-Differenz für die Zusammensetzungs-Differenz C_4H_2 durch Vergleichung von Kohlenwasserstoffen unter einander und ebenso von Aetherarten und von Säuren in 24 Combinationen; diese ergeben für den Einfluß von C_4H_2 :

1) 87 4) 58 7) 58 10) 44 13) 63 16) 38 19) 51 22) 52
 2) 71 5) 53 8) 44 11) 51 14) 51 17) 48 20) 38 23) 51
 3) 57 6) 48 9) 40 12) 57 15) 52 18) 45 21) 43 24) 51.

Er leitet aus diesen 24 Combinationen in irriger Weise (vergl. §. 13) für C_4H_2 den Mittelwerth 50,9 ab; durch Abzug von $57,6 = 2 \times 28,8$ (für C_4) ergibt sich $-6,7$ für den Einfluß von H_2 . Er nimmt dafür an $-7,2 = \frac{1}{4} \times 28,8$.

Berechnet man aber den Mittelwerth aus den 24 Combinationen richtig, dem Resultat aus jeder Combination denselben Werth beilegend, so erhält man für den Einfluß von C_4H_2 52,1 und für den von H_2 also $-5,5$. Letztere Zahl weicht von 7,2 doch so stark ab, daß sie mit dem neu angekündigten Naturgesetz nicht verträglich ist.

§. 22. Eine Controle seiner Annahme für den Einfluß von H_2 sucht Schröder nicht direct (durch Vergleichung von Substanzen, deren Formeln um H_2 oder xH_2 differiren). Doch wäre es ein leichtes, auch auf diese Art einen Mittelwerth aus vielen Combinationen zu erhalten, welcher sich der eben angenommenen Zahl $-7,2$ genügend anschlosse; man müßte freilich davor nicht zurückweichen, daß bei Vergleichung der von Schröder zu seinen Combinationen benutzten Substanzen sich der Einfluß des Wasserstoffs bald erniedrigend, bald erhöhend ergibt, und hoffen, daß sich diese Schwankungen mehr oder weniger compensiren.

Schröder sucht im Gegentheil seine Annahme für den Einfluß von $-H_2$ auch indirect zu bestätigen; er sucht den Einfluß des Elementarcomplexes C_2H_2 . Um diesen

letzteren oder ein Multiplum desselben unterscheiden sich die Glieder je Einer Reihe homologer Verbindungen; ich bestimmte für seinen Einfluss als wahrscheinlichsten Werth 19° . Schröder hat wiederholt seine Ansichten ausgesprochen, dieser Einfluss von C_2H_2 sey in verschiedenen Reihen ungleich groß; für C_2H_2 in der Reihe der Säuren $C_2H_2O_4$ sey er 21° , für C_2H_2 als die Zusammensetzungs-Differenz der Aethyl- und Methyl-Verbindungen aber kleiner ¹⁾.

§. 23. Schröder geht jetzt auf einmal von seinem bisher befolgten Principe ab, Einen Mittelwerth für den Einfluss eines Elementencomplexes aus möglichst vielen Combinationen zu suchen; er käme auch wirklich bei consequenter Befolgung der bisher angewandten Methode zu Zahlen für den Einfluss von C_2H_2 und von H_2 , welche zu 28,8 nicht in einfachen Verhältnissen stehen. Er vermeidet plötzlich den möglichen Irrthum, der daraus entstehen könnte, Essigäther (Siedep. 74°) sowohl mit Ameisenäther (55°) als auch mit Essigholzäther (57°) zu vergleichen ²⁾, ob er gleich bei den bisherigen Berechnungen nicht nur alle Combinationen von Einer Substanz mit mehreren anderen unter sich metameren und nahe denselben Siedepunkt besitzenden Substanzen für zulässig hielt, sondern selbst isomere Kohlenwasserstoffe, für welche er die verschiedenen Siedepunkte — 2° , $+14^\circ$, $+28^\circ$ angegeben fand, zu möglichst vielen Combinationen benutzte, um einen Mit-

1) Ob hier eine Verschiedenheit stattfinde, hängt mit der Frage zusammen, ob metamere Aether $C_2H_2O_4$ denselben Siedepunkt haben, oder nicht. Schröder meint (S. 58), ersteres sey auch durch neuere, auf diesen Punkt gerichtete, Untersuchungen nicht außer Zweifel gesetzt worden. Allerdings ist es dies ebenso wenig, als die Frage, ob dieselbe Substanz unter gleichen Umständen denselben Siedepunkt habe; außer Zweifel gesetzt ist aber wohl, daß die Siedepunkte solcher möglichst reiner Aether nicht mehr von einander differiren, als die Siedepunkts-Beobachtungen an möglichst reinen Präparaten von verschiedenen Darstellungen eines und desselben Aethers.

2) Ich schreibe hier für die Siedepunkte die von Schröder seinen Berechnungen zu Grunde gelegten Zahlen.

telwerth abzuleiten. Er vergleicht jetzt zur Auffindung des Einflusses C_2H_2 in den Säuren $C_{2n}H_{2n}O_4$ die Säuren unter sich, die Methyl-Verbindungen unter sich und ebenso die Aethyl- und die Amyl-Verbindungen, und findet aus solchen 43 Combinationen für C_2H_2 21,3 (richtige Rechnung giebt 21,5), für H_2 also $21,3 - 28,8 = -7,5$. Er legt dabei genaue und zweifelhafte Beobachtungen, sichere und unsichere Siedepunkts-Angaben zu Grund; welche Sicherheit sein auf diese Art erhaltener Mittelwerth habe, zeigt folgende Zusammenstellung der aus den einzelnen Combinationen für den Einfluß von C_2H_2 sich ergebenden Resultate ¹⁾.

1 u. 2) 17	3 u. 6) 19,8	9 u. 10) 15	13 u. 17) 23,3
1 - 3) 19	4 - 5) 31	9 - 11) 25	14 - 15) 20
1 - 4) 18,5	4 - 6) 21	10 - 11) 35	14 - 16) 24,5
1 - 5) 21	5 - 6) 16	12 - 13) 19	14 - 17) 25,2
1 - 6) 19,6	7 - 8) 23	12 - 14) 19,3	15 - 16) 29
2 - 3) 21	7 - 9) 22	12 - 15) 19,5	15 - 17) 27
2 - 4) 19	7 - 10) 20,2	12 - 16) 21,4	16 - 17) 26
2 - 5) 22	7 - 11) 23,2	12 - 17) 22,7	18 - 19) 13
2 - 6) 20	8 - 9) 21,5	13 - 14) 19,5	18 - 20) 20
3 - 4) 18	8 - 10) 19,3	13 - 15) 19,7	19 - 20) 22,3
3 - 5) 22,3	8 - 11) 23,2	13 - 16) 22.	

Das Merkwürdige ist, daß unter diesen 43 Combinationen, aus welchen Schröder einen so gut passenden Mittelwerth findet, 16 sind, die nach seiner eigenen Meinung gar nicht hierher gehören, nämlich die mit Valeriansäure oder Valeriansäure-Verbindungen gebildeten. S. 62

- 1) Schröder benutzte zur Bildung dieser Combinationen folgende Substanzen und die beigefügten Siedepunkte: 1) Ameisensäure (101), 2) Essigsäure (118), 3) Metacetonsäure (139), (die Buttersäure ist übersehen), 4) Valeriansäure (175), 5) Capronsäure (206), 6) Caprylsäure (238), 7) Ameisenholzäther (34), 8) Essigholzäther (57), 9) Butterholzäther (100), 10) Valerianholzäther (115), 11) Capronholzäther (150), 12) Ameisenäther (55), 13) Essigäther (74), 14) Butteräther (113), 15) Valerianäther (133), 16) Capronäther (162), 17) Capryläther (214), 18) Ameisenamyläther (116), 19) Essigamyläther (129), 20) Valerianamyläther (196).

theilt er nämlich mit, die Valeriansäure gehöre nicht in dieselbe Reihe, wie die andern hier genannten Säuren.

Wie scharf der Einfluss von C_2H_2 hier bestimmt sey, ergibt sich weiter noch aus Folgendem. Das Mittel der einzelnen Werthe für C_2H_2 in obigen 43 Combinationen ist 21,5. Schröder hat die Angabe 214° für Capryläther benutzt, die Angabe 264° für den ganz hiehergehörigen Pichurimalgäther nicht. Macht man es umgekehrt, so ergibt sich der Mittelwerth für den Einfluss von C_2H_2 fast um eine ganze Einheit anders, zu 20,8.

§. 24. Die Siedepunkts-Differenz zwischen den entsprechenden Aethyl- und Methyl-Verbindungen nahm Schröder früher an zu 17° (diese Ann. LXII., 186), dann zu 16° (diese Ann. LXIV, 100, 397), dann zu 14° (diese Ann. LXVII., 73). Letztere Zahl steht zu dem angenommenen Fundamentalwerth 28,8 annähernd in einem einfachen Verhältniß, und wird jetzt bestätigt. Sie wird sehr unsicher abgeleitet, nämlich aus neun Vergleichen [1) der Ameisens., 2) der Essigs., 3) der Butters., 4) der Valerians., 5) der Caprons., 6) der Benzoës., 7) der Salicyls., 8) der Zimmts. Aethyl- und Methyläther und 9) des Alkohols und des Holzgeistes], für welche Schröder die Siedepunkts-Differenzen berechnet:

1) 21; 2) 17; 3) 13; 4) 18; 5) 12; 6) 10; 7) 2; 8) 20; 9) 13.

Hätte Schröder für den Siedepunkt des Capronäthers statt Fehling's Angabe 162° , Lerch's Angabe 120° benutzt, welche ihm früher (Diese Ann. LXIV., 376) bei der Deduction haarscharf passender Siedepunkts-Regelmäßigkeiten brauchbar war, so hätte sich die gesuchte mittlere Siedepunkts-Differenz auch noch kleiner finden lassen. Das Princip, daß viele weniger gut stimmende Resultate einen besseren Mittelwerth ergeben, als wenige gut stimmende, zeigt sich hier sehr anwendbar. Vorhandene Siedepunkts-Angaben für dieselbe Substanz benutzt man — ohne Rücksicht darauf, ob der Siedepunkt nur gelegentlich beobachtet wurde, oder ob die genaue Bestimmung desselben und die Entfernung aller eine Störung hervor-

bringenden Einflüsse die eigentliche Aufgabe war, — zur Bildung eines Mittelwerthes, und aus solchen Mittelwerthen leitet man Differenzen ab wie die eben angegebenen und nimmt aus ihnen wieder das Mittel. Schröder selbst schenkt indess der Differenz 14° für C_2H_2 kein großes Vertrauen, obgleich es wohl kaum so vergleichbare und verhältnißmäßig gut untersuchte Substanzen giebt, als entsprechende Aethyl- und Methyl-Verbindungen. Allerdings gaben meine Beobachtungen für die ameisensauren Verbindungen die Siedpunkts-Differenz 21° , für die essigs., butters. und valerians. 18 bis 19° ; allerdings gaben die Beobachtungen von Millon, Dumas und Peligot für die salpeters. 19° , die von E. Kopp und Chancel für die nitrobenzoës. 18, die von E. Kopp und Marchand für die zimmts. 19 bis 21° , ziemlich viele gut übereinstimmende Resultate, die der Zahl 14 und dem Schröder'schen Naturgesetz nicht günstig sind. Zur Auffindung der letztern unrichtigen Zahl tragen wesentlich bei die Angaben von Cahours für salicyls. Aethyloxyd (225°) und salicyls. Methyloxyd (223°), welche die Differenz 2 ergeben; Cahours selbst weiß gewiß diesen Beobachtungen ihren wahren Werth für die Entscheidung solcher Fragen beizulegen, aber ihn läßt das Resultat derselben ganz unbesorgt darüber, daß die Siedepunkts-Differenz der entsprechenden Aethyl- und Methyl-Verbindungen viel größer, etwa 20° sey (*Ann. chim. phys.*, 3^{me} Série, XXVII. 465).

§. 25. Als aus der Vergleichung sauerstoffhaltiger Verbindungen sich für den Einfluß des Kohlenstoffs ein anderer Werth ergab, als aus der Vergleichung der Kohlenwasserstoffe, und das Gesetz, daß die Siedepunkteinflüsse Multipla von 7,2 seyen, in den einzelnen Mittelwerthen, oder doch einem derselben sich nicht bestätigte, war das Aufsuchen eines gemeinschaftlichen Mittelwerths statthaft (§. 19). Für den Einfluß von C_4H_2 , wo die einzelnen Resultate um mehr als das Doppelte von einander abweichen (§. 21) konnte gleichfalls ein ganz allgemeiner Mittelwerth genommen werden. Aber für C_2H_2 geschieht dies

nicht; jeder der einzeln gefundenen Mittelwerthe ist ein Multiplum von 7,2, der gemeinsame Mittelwerth wäre es aber nicht.

Aus entsprechenden Amyl- und Methyl-Verbindungen findet Schröder den Siedepunkteinfluss von $4\text{C}_2\text{H}_2$ zu $71^\circ,2$, für C_2H_2 also 18. Diese Zahl ist kein Multiplum von 7,2; auch weiß Schröder nicht (S. 61), ob man *be-rechtigt* sey, diese Division $\frac{71,2}{4}$ vorzunehmen, die ganze Siedepunktsdifferenz auf jedes einzelne C_2H_2 gleichmäfsig zu vertheilen. Kein Competenzscrupel tauchte auf, als er bis dahin, z. B. bei der Vergleichung von Essigäther und Caoutchen, von Brenzschleimäther und Toluol, von Benzöämyläther und Terpentinöl u. a., ähnliche gleichmäfsige Vertheilungen fort und fort vornahm; er fand dabei Mittelwerthe, die mehr oder weniger nahe Multipla von 7,2 waren. Aber bei der Vergleichung so analoger Substanzen, wie die entsprechenden Methyl- und Amyl-Verbindungen, wird die Berechtigung zweifelhaft; 18 ist kein Multiplum von 7,2. Für den Nothfall aber wird in Aussicht gestellt (S. 61, 67, 68), dafs die Siedepunkts-Einflüsse der Elemente und der Elementencomplexe Multipla seyn müssen, nicht von 7,2, sondern von 3,6, was natürlich viel schwieriger zu widerlegen ist, wie es denn noch schwieriger seyn würde, zu zeigen, dafs sie *nicht* Multipla seyen von 1,8 oder von 0,9, weil der Siedepunkt für eine Substanz im ganz reinen Zustand sehr schwer so genau zu bestimmen ist.

§. 26. Schröder glaubt noch einen sehr directen Beweis dafür zu geben, dafs die Siedepunkts-Einflüsse und somit auch die Siedepunkts-Differenzen Multipla von 7,2 seyen. Gut untersuchte Substanzen, 1) Wasser, 2) Alkohol, 3) Aether geben die Siedepunkts-Differenzen 1 u. 2) $21^\circ,8 = 3 \times 7,3$; 1 u. 3) $64^\circ,8 = 9 \times 7,2$; 2 u. 3) $43^\circ,0 = 6 \times 7,2$. Wenn bei andern Substanzen sich das nicht zeigt, so macht dies auch das Vorkommen von Siedepunkts-Schwankungen um $x \times 3^\circ,6$ wahrscheinlich.

Die Differenz 1 u. 2) ist $= 2 \times 10,9$; 1 u. 3) $= 6 \times 10,8$; 2 u. 3) $= 4 \times 10,8$; dämmert hier nicht ein ähnliches Naturgesetz? Fand Schröder nicht (diese Ann. LXIV, 367) früher für den Einfluss von H_2 die Zahl $-10?$, nicht für C_2 31 und für O_2 29,5, im Mittel sehr nahe $30 = 3 \times 10?$ nicht früher für $C_2 O_2$ 60,5 $= 6 \times 10$ und für $C_2 O_4$ 90 $= 9 \times 10?$ findet er nicht jetzt für $C_4 H_2$ 50,8 $= 5 \times 10?$ Ist der mittlere Einfluss von $C_2 H_2$ — wenn so berechnet, wie Schröder ohne Bedenken die Einflüsse von O_2 , C_2 , $C_2 O_4$, $C_2 O_2$, $C_4 H_2$ berechnet, nämlich durch Aufsuchung Eines Mittelwerths, aus allen möglichen Combinationen, ohne Bildung von Unterabtheilungen — nicht sehr nahe $20 = 2 \times 10?$ lassen sich mit diesen Zahlen nicht auch Naturgesetze wie die von ihm angekündigten vorstellen, haben sie nicht ebenso viel, d. h. ebenso wenig, Wahrscheinlichkeit als die von ihm vorgezogenen? lassen sich nicht auch hier die nicht passenden Beobachtungen „principiell von vornherein ausschließen?“ und läßt sich nicht auch hier im Nothfall sagen, wenn die beobachteten Siedepunkts-Differenzen nicht Multipla von 10 sind, es mache dies wahrscheinlich, daß sie Multipla von 5 oder von 2,5 seyen?

§. 27. Als zweiten Theil seiner Untersuchung giebt Schröder (S. 68 ff.) theoretische Formeln für die Siedepunkte einzelner Verbindungsgruppen. Wozu diese Formeln dienen sollen, ist mir nicht klar. Die Siedepunkte der Substanzen brauchen nämlich mit den Resultaten der Formeln gar nicht übereinzustimmen; die Differenzen sollen in der Regel sich innerhalb nicht sehr weiter Gränzen halten, und sich theoretisch durch „ $\pm 7^{\circ},2$; $\pm 14^{\circ},4$; $\pm 21^{\circ},6$; $\pm 28^{\circ},8$ u. s. w.“ ausdrücken lassen. Wenn auch jemand $\pm 28^{\circ},8$ nicht als weite Gränze betrachten wollte, so sind doch jedenfalls die mit „u. s. w.“ angedeuteten Gränzen sehr weite. Eventuell können die Differenzen auch Multipla von $\pm 3,6$ seyn (vergl. §. 25). — Diese Formeln zeichnen sich u. a. dadurch aus, daß nach ihnen der Einfluss von $C_2 H_2$ in den Säuren $C_{2n} H_{2n} O_4$ und in den Alkoholen ebenso groß wäre, als in den Aetherarten $C_{2n} H_{2n} O_4$, wäh-

während Schröder wenige Seiten vorher zu beweisen sucht (vergl. §. 22 ff.), der Einfluß von C_2H_2 sey in jenen Säuren ein ganz anderer als in den Aetherarten und den Alkoholen. Ich finde in Schröder's Arbeit keine Erklärung dieses Umstands, den man bei einer andern Theorie als einen Widerspruch bezeichnen könnte; aber ich glaube auch, daß dieser Widerspruch mit seiner Theorie verträglich ist, insofern er sich wohl in den eben besprochenen Schwankungen auflöst.

§. 28. Ich habe bei dieser Kritik hauptsächlich die Methode im Auge gehabt, welcher die neue Theorie ihr Daseyn verdankt, das Irrige, Willkürliche, Inconsequente in derselben. Die Haltlosigkeit der Resultate ergab sich so von selbst; auf eine genauere Sichtung des Materials, aus welchem sie gewonnen wurden, brauchte nicht eingegangen zu werden. Eine Bemerkung möge jedoch hier Platz finden. Es ist anzuerkennen, daß Schröder schon 1846 aussprach, für das Mesitylen sey die Formel $C_{12}H_8$ und Kane's Siedepunktsangabe $135^{\circ},5$ C. unverträglich mit einander; in der That fand A. W. Hofmann in neuerer Zeit dafür die Formel $C_{18}H_{12}$ und den Siedepunkt 155 bis 160° . Aber in Schröder's neuer Untersuchung wird Kane's Siedepunktsangabe, als auf Fahrenheit'sche Grade gehend, zu 58° C. reducirt, und dieser Siedepunkt für das Mesitylen hilft neben der älteren Formel $C_{12}H_8$ die vermeintlichen Gesetzmäßigkeiten finden und begründen.

Das Vorhergehende zeigt wohl deutlich, daß die neue Schröder'sche Siedepunktstheorie sammt den darin enthaltenen Zahlen das Resultat willkürlicher und inconsequenter Ausführung eines unrichtigen Principis ist. Ich erkenne vollkommen an, daß die zahlreichen von Schröder aufgefundenen Fälle, wo gleicher Zusammensetzungs-Differenz gleiche Siedepunkts-Differenz entspricht, sehr viel zur Begründung der Wahrheit beigetragen haben, daß überhaupt Abhängigkeiten in dieser Beziehung existiren; aber die Aufstellung einer Theorie, wie die oben betrachtete, nützt der weiteren Erkenntniß dieses Gegenstandes nicht, son-

dern sie schadet ihr. Aehnliche, mit gleicher Zuversicht aufgestellte Theorien, wie die hier geprüfte, über die Abhängigkeiten physikalischer Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung, sind in den letzten Jahrzehnt mehrfach publicirt und bald als unhaltbar anerkannt worden; die Folge war, daß die Untersuchung des Hiehergehörigen überhaupt in Mißcredit gekommen ist. Das Interesse an diesem Gegenstand mag indeß ein noch so geringes geworden seyn, so glaube ich doch, daß man die Aufstellung von in der hier geprüften Art erhaltenen Resultaten als Erkenntniß eines allgemeinen Naturgesetzes nicht unwiderlegt lassen soll, wenn man bei ruhiger Prüfung die Haltlosigkeit eingesehen hat.

IV. Ueber die Aschenanalysen, welche nach der Methode der Verkohlung und dem Auslaugen der Kohle ausgeführt worden sind, und über die Zusammensetzung der Asche des Ochsenbluts und der Kuhmilch; von R. Weber.

Die Methode, nach welcher die Aschen mehrerer organischer Körper untersucht worden, und deren Resultate besonders in diesen Annalen Bd. 76, S. 338 und Bd. 79, S. 398 mitgetheilt sind, bestand bekanntlich darin, daß die verkohlten organischen Substanzen zuerst mit Wasser, darauf mit Chlorwasserstoffsäure extrahirt und die rückständige Kohle endlich mit Platinchlorid verbrannt wurde. Die Gründe, welche zu dieser Methode der Untersuchung die Veranlassung gegeben hatten, sind vom Hrn. Prof. H. Rose in früheren Abhandlungen über die Untersuchung der Asche organischer Körper ausführlich mitgetheilt worden ¹⁾.

1) Pogg. Ann. Bd. 70, S. 449. Bd. 76, S. 305.